

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-209577

(43)Date of publication of application : 30.07.1992

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 02-406246

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 07.12.1990

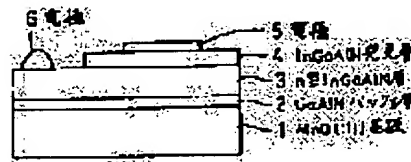
(72)Inventor : SASAKI TORU
MATSUOKA TAKASHI
YOSHIMOTO NAOTO
KATSUI AKINORI

(54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce a misalignment dislocation and to obtain a light emitting element having a high efficiency and a long life by sequentially laminating to grow predetermined buffer layer, clad layer or resistance layer and light emitting layer on a board of special oxide.

CONSTITUTION: A GaAlN buffer layer 2, an n-type GaAlN clad layer or a resistance layer 3, and an InGaAlN light emitting layer 4 are sequentially laminated on an oxide board 1 of MnO, ZnO, MgAl₂O₄, MgO, CaO, etc., by an epitaxial growth, electrodes 5, 6 are provided as a semiconductor light emitting element. Predetermined epitaxial layers can be laminated while suppressing a misalignment dislocation on the surface of the board by a construction using the board in which change of properties of the surface does not occur to provide a semiconductor light emitting element having a layer of excellent crystallinity, a high efficiency and a long life.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-209577

(43) 公開日 平成4年(1992)7月30日

(51) Int.Cl.³

H 0 1 L 33:00

識別記号

庁内整理番号

F I

C 8934-4M

技術表示面所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平2-406246

(22) 出願日 平成2年(1990)12月7日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

(72) 発明者 佐々木 徹

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 松岡 隆志

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 吉本 直人

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高山 敏夫 (外1名)

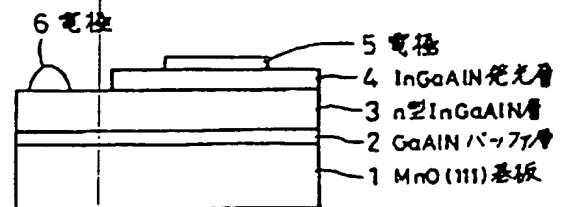
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子及びその作製方法

(57) 【要約】

【目的】 基板との格子不整合を低減した半導体素子をつくること。

【構成】 MnO (111) 基板1上にGaAlNバッファ層2、n型GaAlN層3、GaAlN発光層4を堆積し、電極5及び6を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq x+y \leq 1$) 薄膜を少なくとも一層を含む、基板、バッファ層、クラッド層または低抵抗層、発光層を備える半導体発光素子において、前記基板は MnO 、 ZnO 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、 CaO のいずれかであり、かつ基板上に接して形成されたバッファ層は $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq x+y \leq 1$) よりなることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】 $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq x+y \leq 1$) 薄膜を少なくとも一層を含む、基板、バッファ層、クラッド層または低抵抗層、発光層を備え、前記基板は MnO 、 ZnO 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、 CaO のいずれかであり、かつ基板上に接して形成されたバッファ層は $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq x+y \leq 1$) よりなる半導体発光素子の製造において、前記バッファ層を 1000°C 以下の成長温度で基板上に堆積することを特徴とする半導体発光素子の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、可視（赤色）から紫外で発光する半導体発光素子及びその作製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、III族窒化物半導体 InN 、 GaN 、 AlN 、 $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) のエピタキシャル成長には、基板としてサファイアが用いられてきた。しかし、サファイアと上記III族窒化物半導体の間には11~23%の格子不整合があり、このために生じる不整合転位によりサファイア基板上に作製した発光素子は発光効率や素子寿命を十分に向上できない。実際、サファイア上に作製した発光素子では外部量子効率が0.12%までのものしか得られていない。(Y. Ohki, Y. Toyoda, H. Kobayashi and I. Akasaki, Int. Symp. GaAs and Related Compounds, Japan(1981)p.479.)

【0003】 これに比較して MnO 、 ZnO 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、あるいは CaO 基板は上記III族窒化物半導体及びその混晶に格子定数が近い。図1は、 $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) の Ga 組成 x 、 Al 組成 y と (0001) 面内の格子定数の関係を示すものであって、図中実線上の組成で上記酸化物基板とエピタキシャル膜の格子整合を得ることができる。しかし、これらの酸化物基板には高温還元雰囲気中で不安定であるという問題があり、例えば ZnO 基板を NH_3 雰囲気中で加熱処理すると $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 以上の温度で、表面が多結晶層に変質してしまう。これは、還元雰囲気中で加熱処理することにより基板中の酸素が引き抜かれ、さらに極端な場合には表面に窒化

物が形成されることが原因である。この結果、基板表面が変質する温度よりも高温で成長を行うとすると、空素原料ガスを流すと同時に表面が多結晶化し、その上には多結晶膜しか成長しないという問題が生じる。エピタキシャル膜の結晶性は成長温度の上昇にともない飛躍的に向上するため、基板の表面変質が起こらない温度でしか成長を行えないと言うことは極めて重大な問題である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の欠点を解決するために提案されたもので、その目的は、III族窒化物半導体 $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) のエピタキシャル膜の不整合転位を低減した高効率・長寿命の半導体発光素子を提供すること、及び不整合転位を低減するために用いた MnO 、 ZnO 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、あるいは CaO 等の酸化物基板表面の変質を起こすことなく、結晶性の良好なエピタキシャル膜を成長する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため本発明は $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq x+y \leq 1$) 薄膜を少なくとも一層を含む、基板、バッファ層、クラッド層または低抵抗層、発光層を備える半導体発光素子において、前記基板は MnO 、 ZnO 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、 CaO のいずれかであり、かつ基板上に接して形成されたバッファ層は $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq x+y \leq 1$) よりなることを特徴とする半導体発光素子を発明の要旨とするものである。さらに本発明は $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq x+y \leq 1$) 薄膜を少なくとも一層を含む、基板、バッファ層、クラッド層または低抵抗層、発光層を備え、前記基板は MnO 、 ZnO 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、 CaO のいずれかであり、かつ基板上に接して形成されたバッファ層は $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq x+y \leq 1$) よりなる半導体発光素子の製造において、前記バッファ層を 1000°C 以下の成長温度で基板上に堆積することを特徴とする半導体発光素子の作製方法を発明の要旨とするものである。

【0006】

【作用】 本発明の半導体素子は、酸化物基板 MnO 、 ZnO 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、あるいは CaO と、該基板上に接して形成した $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) バッファ層を備えることを最も主要な特徴とするものであり、本発明は従来のサファイア上に作製したIII族窒化物半導体発光素子とは、酸化物基板 MnO 、 ZnO 、 MgAl_2O_4 、 MgO 、あるいは、 CaO を用いる点が、また従来のIII族窒化物半導体発光素子の作製法とは、上記酸化物基板に接して 1000°C 以下の成長温度で $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$

3

Al, N ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) バッファ層を堆積する点が異なる。これによって従来の基板としてサファイア上に作製したIII族窒化物層と比べ、格子整合が良好であり、この結果、半導体素子の品質が向上し、高性能化することができる。

【0007】

【実施例】本発明の実施例について説明する。なお実施例は一つの例示であって、本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々変更あるいは改良を行いうことは言うまでもない。

【0008】本発明は従来のサファイア上に作製したIII族窒化物半導体発光素子とは、酸化物基板MnO、ZnO、MgAl₂O₄、MgO、あるいは、CaOを用いる点が、また従来のIII族窒化物半導体発光素子の作製方法とは、上記酸化物基板に接して1000℃以下の成長温度でIn_xAl_{1-x}N ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) バッファ層を堆積する点が異なる。

【0009】(実施例1) 図2は本発明の第一の実施例を説明する図であって、発光素子の断面を示す。この発光素子はMnO (111) 基板1の上に成長した膜厚500ÅのアンドープGaAlNバッファ層2、膜厚5μmのSnドープn型低抵抗GaAlN層3、膜厚0.5μmのZnドープp型半絶縁化したGaAlN発光層4、前記発光層上に設けた半絶縁層の電極5、及び低抵抗層3上に設けたn型低抵抗層のオーミック電極6からなる。ここに示したすべてのGaAlN層は、基板に格子整合するように組成を選んだ。電極5に正の電圧を電極6に負の電圧を加えると発光層4は420nmの波長で発光した。その外部量子効率は0.45%であった。発光効率がこのように向上した原因は、基板とエピタキシャル膜の格子定数の整合によりエピタキシャル膜の結晶性が高くなったためである。

【0010】(実施例2) 図3は本発明の第二の実施例を説明する図であって、発光素子の断面を示す。この発光素子はMgO (111) 基板10の上に成長した膜厚500ÅのアンドープInGa_{1-x}Nバッファ層11、膜厚5μmのSnドープn型InGaAlNクラッド層12、膜厚0.5μmのアンドープInGa_{1-x}N活性層13、膜厚2μmのMgドープp型InGaAlNクラッド層14、p型クラッド層のオーミック電極15、n型クラッド層のオーミック電極16からなる。ここに示したすべてのInGa_{1-x}N、InGaAlN層は、基板に格子整合し、クラッド層のバンドギャップエネルギーは活性層のバンドギャップエネルギーに比べ0.3eV以上大きくなるように組成を選んだ。この結果、クラッド層の屈折率は活性層の屈折率に比べ約10%小さくなる。電極15に正の電圧を電極16に負の電圧を加えると活性層13は420nmの波長で発光した。最大光出力は13mWであり、外部量子効率は3%であった。発光効率が

4

このように向上した原因は、基板とエピタキシャル膜の格子定数の整合によりエピタキシャル膜の結晶性が高くなったこと、及び電子及びホールが注入される活性層をそれよりバンドギャップエネルギーが大きく屈折率が小さいクラッド層で挟むことによりキャリアと放出光が効率よく活性層に閉じ込められるダブルヘテロ (DH) 構造となっていることの2点である。

【0011】(実施例3) 図4は本発明の第三の実施例を説明する図であって、発光素子の断面を示す。この発光素子は低抵抗ZnO (111) 基板17の上に成長した膜厚500ÅのアンドープAlNバッファ層18、膜厚5μmのSnドープn型InGaAlNクラッド層19、膜厚0.5μmのアンドープInGa_{1-x}N活性層20、膜厚2μmのMgドープp型InGaAlNクラッド層21、p型クラッド層のオーミック電極22、n型クラッド層のオーミック電極23からなる。ここに示したすべてのInGa_{1-x}N、InGaAlN層は、互いに格子整合し、クラッド層のバンドギャップエネルギーは活性層のバンドギャップエネルギーに比べ0.3eV以上大きくなるように組成を選んだ。この結果、クラッド層の屈折率は活性層の屈折率に比べ約10%小さくなる。電極22に正の電圧を電極23に負の電圧を加えると活性層20は420nmの波長で発光した。最大光出力は10mWであり、外部量子効率は2.5%であった。発光効率がこのように向上した原因は、バッファ層を除くエピタキシャル膜の格子定数の整合によりエピタキシャル膜の結晶性が高くなったこと、及び電子及びホールが注入される活性層をそれよりバンドギャップエネルギーが大きく屈折率が小さいクラッド層で挟むことによりキャリアと放出光が効率よく活性層に閉じ込められるダブルヘテロ (DH) 構造となっていることの2点である。AlNバッファ層は極めて良好な半絶縁性を示し、わずか500Åの厚さでも基板と発光素子を絶縁分離できる。この結果、低抵抗基板上に複数のプレーナ型半導体素子を作製し、かつこれらの半導体素子を互いに絶縁分離できると言う利点を有するものである。

【0012】次に本発明の素子の作製方法について説明する。図5は、原料ガスとしてIII族有機金属とNH₃を用いる場合について、本発明の半導体発光素子の作製方法を実施するための成長装置の一例を示すものである。石英反応管32の内部に成長基板30を保持するカーボン・サセプタ31を収めると共に石英反応管の外部に高周波誘導コイル33を配置する。また石英反応管32に対して有機金属ガス導入管35、NH₃ガス導入管36、H₂ガス及びN₂ガス導入管37、及び排気口38を設ける。34は熱電対を示す。

【0013】この装置で、本発明の半導体発光素子用の多層膜構造を作製するには、まず石英反応管30内を真空排気装置により排気する。次に、石英反応管32内に0.5~201/分の不活性ガスであるN₂ガスを導入

した後、高周波誘導コイル33に通電することによりカーボン・サセプタ31を500～600℃に加熱し、N₂ガスを0.5～20 l/分のNH₃ガスに切り替える。この状態で、バブラの温度を-30～50℃に設定したトリメチルインジウム(TMI n)、トリメチルガリウム(TM Ga)及びトリメチルアルミニウム(TM Al)のうち必要な原料を1～1000 cc/分のH₂ガス(あるいはN₂ガス)でバブリングし、0～10 l/分のH₂ガス(あるいはN₂ガス)と合流させた後、導

入管37より石英反応管32へ供給し、成長基板上にIn_{1-x-y}Ga_xAl_yN(0≤x≤1, 0≤x+y≤1)バッファ層を堆積する。成長中の石英反応管32内の総ガス圧は40～1000 Torrに調整する。
【0014】これに続けて、必要な膜厚を堆積したIn_{1-x-y}Ga_xAl_yN(0≤x≤1, 0≤x+y≤1)バッファ層をNH₃雰囲気中600～1300℃の温度で1～60分保持した後、600～1300℃に基板温度を設定し上記と同様の手順で発光素子用の多層膜構造(例えばクラッド層、活性層)を作製する。なお、上記の過程において、InGaAlNバッファ層の堆積温度を1000℃を超えた温度にすると、表面が多結晶化し、その上に成長したInGaAlN単結晶とはならなかった。

【0015】上記の実施例では、III族原料及び空素原料膜としてIII族有機金属及びNH₃を用いたが、これに代えてIII族ハライド化物等のその他のIII族原料及びN₂、H₂や有機アミン等のその他の空素原料を用いても同様の効果が得られる。また、上記の実施例では、キャリアガス、バブリングガスとしてH₂またはN₂を用いたが、これに代えてHeやAr等のその他の不活性ガスを用いても同様の効果が得られる。

【0016】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の半導体発光素子では基板としてサファイアより格子整合性の良好なMnO、ZnO、MgAl₂O₄、MgO、あるいはCaO等の酸化物基板を用いるため、エピタキシャル膜の品質が向上し高性能化できる。さらに本発明の半導体発光素子では、基板に格子整合したDH構造も実現できる。また、本発明の作製方法を用いれば、これら酸化物基板表面を表面の欠陥が起こらない低温で成長したバッファ層で基板表面を保護するため、基板表面を多結晶化することなくその上に単結晶膜を成長できる。

【0017】一般にヘテロエピタキシャル成長では基板・エピタキシャル膜間の界面エネルギーが高い場合、十分な表面マイグレーションが起こる高温で直接成長を行うと顕著な三次元成長が起こり、凹凸の激しい表面モロジを示すばかりでなく、10～100分の方位分布を持った結晶性の不十分な膜が成長することが知られている。このことは発光素子を作製する際、多層膜構造の作製が難しい、発光効率が低いあるいは素子寿命が短い等

の問題の原因となる。界面エネルギーは基板結晶とエピタキシャル膜結晶の結合の性質の差によって決まり、イオン結晶である酸化物基板と共有結合性の強いIII族空化物半導体では界面エネルギーが高いものと考えられる。本発明の作製方法は、不十分な表面マイグレーションしか起こらない低温で平坦なInGaAlNバッファ層を堆積し、この上に結晶性の良好なエピタキシャル膜を得るため高温で成長する構成となっている。高温成長層とバッファ層はいずれもIII族空化物半導体であるため、これらの間の界面エネルギーは低い。このように、本発明の作製方法は、基板・エピタキシャル膜の界面エネルギーを下げ三次元成長を抑制する作用を持つため、膜を平坦化し、方位分布を低減するという効果も持つ。

【0018】また、本発明の半導体発光素子において、In_{1-x-y}Ga_xAl_yN(0≤x≤1, 0≤x+y≤1)バッファ層のAl組成yが大きい場合にはバッファ層が半絶縁化するため、低抵抗基板を用いても基板と発光素子を絶縁分離できる。この結果、低抵抗基板上に複数のプレーナ型半導体素子を作製し、かつこれらの半導体素子を互いに絶縁分離できると言う利点を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】In_{1-x-y}Ga_xAl_yN(0≤x≤1, 0≤x+y≤1)の(0001)面内の格子定数とGa組成x、Al組成yとの関係を示す図である。

【図2～4】実施例1～3の構造の概略図である。

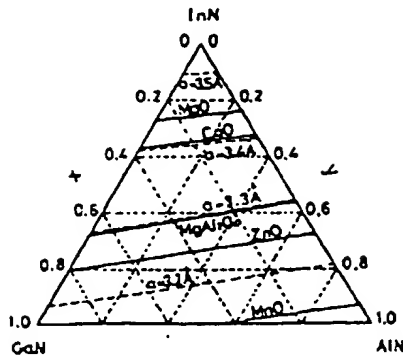
【図5】半導体発光素子を作製する際に用いた化合物半導体薄膜のエピタキシャル成長装置の構成図である。

【符号の説明】

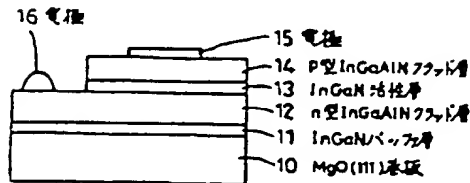
- 1 MnO(111)基板
- 2 アンドープGaAlNバッファ層
- 3 Snドープn型低抵抗InGaAlN層
- 4 Znドープ半絶縁性InGaAlN発光層
- 5 半絶縁層の電極
- 6 n型低抵抗層のオーミック電極
- 10 MgO(111)基板
- 11 アンドープInGaAlNバッファ層
- 12 Snドープn型InGaAlNクラッド層
- 13 アンドープInGaAlN活性層
- 14 Mgドープp型InGaAlNクラッド層
- 15 p型クラッド層のオーミック電極
- 16 n型クラッド層のオーミック電極
- 17 ZnO(111)基板
- 18 アンドープAlNバッファ層
- 19 Snドープn型InGaAlNクラッド層
- 20 アンドープInGaAlN活性層
- 21 Mgドープp型InGaAlNクラッド層
- 22 p型クラッド層のオーミック電極
- 23 n型クラッド層のオーミック電極
- 30 成長基板

- 31 カーボン・サセプタ
32 石英反応管
33 高周波誘導コイル
34 熱電対

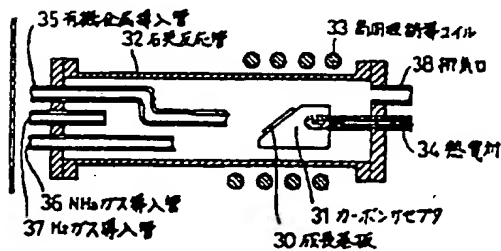
【図1】



【図3】

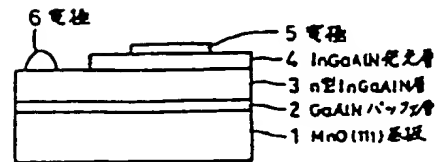


【図5】

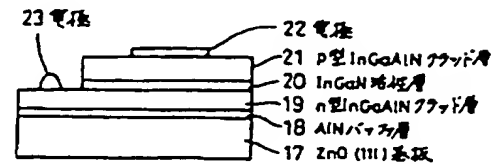


- 35 有機金属ガス導入管
36 NH_3 ガス導入管
37 H_2 ガス及び N_2 ガス導入管
38 排気口

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 勝井 明憲
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内